

Japanese Patent Laid-open No. 11-223940A

Publication date : August 17, 1999

Applicants : TORAY IND INC

Title : PHOTSENSITIVE HEAT RESISTANT RESIN PRECURSOR
COMPOSITION

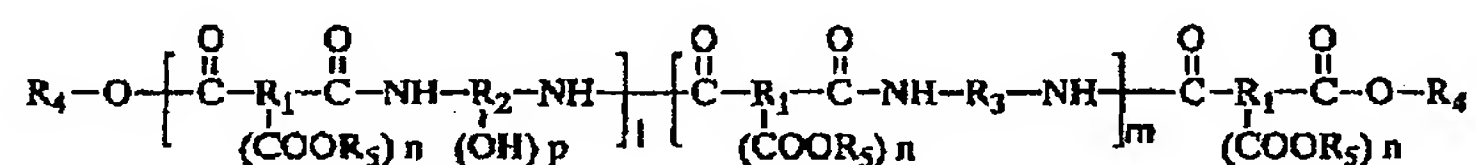
(54) [Title of the Invention] PHOTSENSITIVE HEAT RESISTANT
RESIN PRECURSOR COMPOSITION

(57) [Abstract]

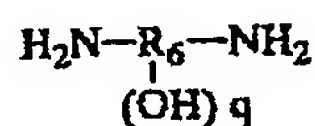
[Object] To provide a photosensitive heat resistant resin precursor composition
developable with alkali.

[Solution] A photosensitive heat resistant resin precursor containing (a) a
polymer having a structural unit represented by general formula (1) as a main
component, a diamine compound represented by general formula (2) or (3)
and (b) a quinonediazide compound,

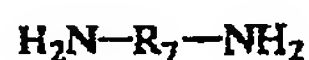
[Formula 1]



[Formula 2]



[Formula 3]

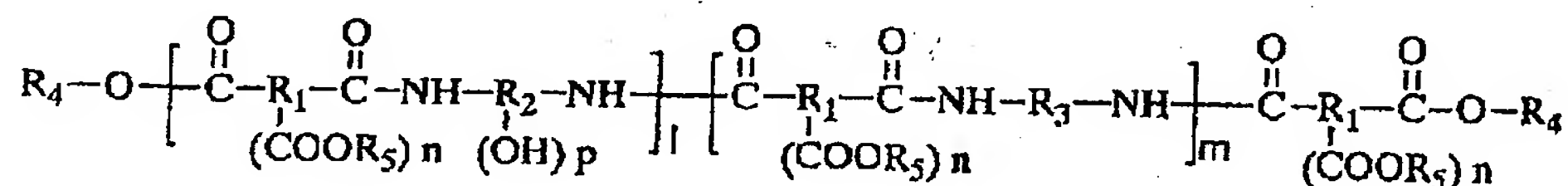


where R1 is a trivalent or tetravalent organic group having at least 2 to 30

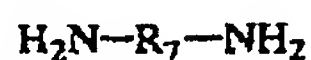
(both inclusive) carbon atoms; R2 and R6 are each a divalent organic group having at least 2 to 30 (both inclusive) carbon atoms; R3 and R7 are each a divalent organic group having 2 to 30 carbon atoms; R4 is a monovalent organic group including an aromatic group; R5 is one or two types or more of an organic group having 1 to 10 carbon atoms or a hydrogen atom; l and m are each an integer of 1 to 100000; n is an integer of 1 or 2; and p and q are each an integer of 1 to 4.

[Claim 1] A photosensitive heat resistant resin precursor containing (a) a polymer having a structural unit represented by general formula (1) as a main component, a diamine compound represented by general formula (2) or (3) and (b) a quinonediazide compound,

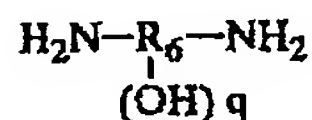
[Formula 1]



[Formula 2]



[Formula 3]



where R1 is a trivalent or tetravalent organic group having at least 2 to 30 (both inclusive) carbon atoms; R2 and R6 are each a divalent organic group having at least 2 to 30 (both inclusive) carbon atoms; R3 and R7 are each a

divalent organic group having 2 to 30 carbon atoms; R4 is a monovalent organic group including an aromatic group; R5 is one or two types or more of an organic group having 1 to 10 carbon atoms or a hydrogen atom; l and m are each an integer of 1 to 100000; n is an integer of 1 or 2; and p and q are each an integer of 1 to 4.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-223940

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/022

G 0 3 F 7/022

C 0 8 K 5/17

C 0 8 K 5/17

5/28

5/28

5/54

5/54

C 0 8 L 79/08

C 0 8 L 79/08

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-58177

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月10日

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(31) 優先権主張番号 特願平9-330297

(72) 発明者 吉田 尚代

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

(32) 優先日 平9(1997)12月1日

式会社滋賀事業場内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 富川 真佐夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 三浦 康男

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 感光性耐熱性樹脂前駆体組成物

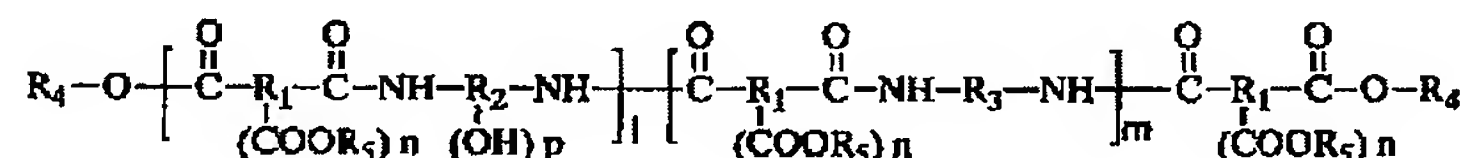
(57) 【要約】

【課題】 アルカリ現像可能な感光性耐熱性樹脂前駆体組成物を提供する。

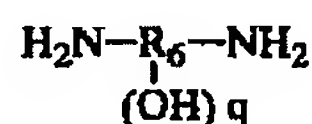
【解決手段】 (a) 一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーに対して、一般式(2)または *

* (3)で表されるジアミン化合物と、(b)キノンジアジド化合物を含有することを特徴とする感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

【化1】



【化2】



【化3】

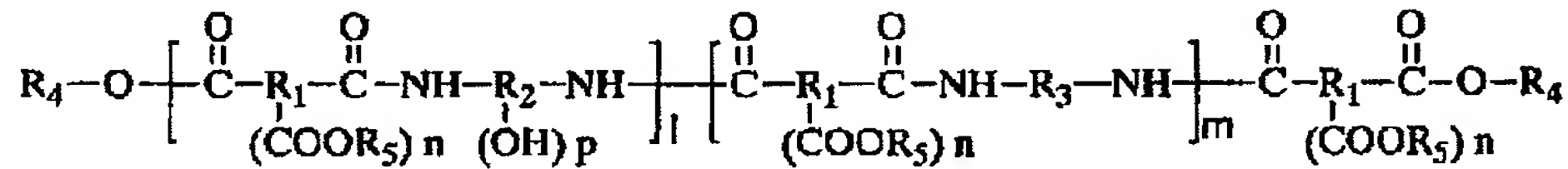


(R1は少なくとも2個以上30個以下の炭素原子を有する3価または4価の有機基。R2、R6は少なくとも

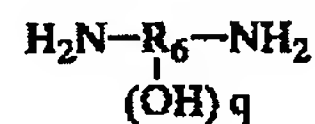
2個以上30個以下の炭素原子を有する2価の有機基。R3、R7は炭素数2から30までの2価の有機基。R4は芳香族を含む1価の有機基。R5は炭素数1から10までの有機基、あるいは水素のうち1種または2種以上を含むもの。l、mは1から100000までの整数、nは1または2の整数、p、qは1から4までの整数。)

【特許請求の範囲】

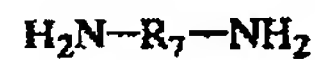
【請求項 1】 (a) 一般式 (1) で表される構造単位を主成分とするポリマーに対して、一般式 (2) または (3) で表されるジアミン化合物と、 (b) キノンジア *



【化 2】



【化 3】



(R 1 は少なくとも 2 個以上 3 0 個以下の炭素原子を有する 3 価または 4 価の有機基。R 2、R 6 は少なくとも 2 個以上 3 0 個以下の炭素原子を有する 2 価の有機基。R 3、R 7 は炭素数 2 から 3 0 までの 2 価の有機基。R 4 は芳香族を含む 1 価の有機基。R 5 は炭素数 1 から 1 0 までの有機基、あるいは水素のうち 1 種または 2 種以上を含むもの。l、m は 1 から 1 0 0 0 0 0 までの整数、n は 1 または 2 の整数、p、q は 1 から 4 までの整数。)

【請求項 2】 (a) 一般式 (1) で表される化合物 α モル、一般式 (2) で表されるヒドロキシジアミンが β モル、一般式 (3) で表されるジアミン化合物が γ モルより構成され、この α、β、γ の比率が

$$0.8 \leq (\beta + \gamma) / \alpha \leq 1.2$$

$$0.1 \leq \beta / \gamma \leq 2.0$$

であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

【請求項 3】 ジアミン成分の 1 ~ 4 0 モル % がシロキサン含有ジアミンであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の感光性耐熱性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体の表面保護膜として有用な感光性耐熱性樹脂前駆体組成物に関するもので、さらに水系の現像液で短時間に現像できる感光性耐熱性樹脂前駆体組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 露光した部分が現像により溶解するポジ型の耐熱性樹脂前駆体組成物としては、ポリアミド酸にナフトキノンジアジドを添加したもの (特開昭 5 2 - 1 3 3 1 5 号公報)、水酸基を有した可溶性ポリイミドにナフトキノンジアジドを添加したもの (特開昭 6 4 - 6 0 6 3 0 号公報)、水酸基を有したポリアミドにナフトキノンジアジドを添加したもの (特開昭 5 6 - 2 7 1 4 0 号公報) などが知られていた。

【0 0 0 3】 しかしながら、ポリアミド酸にナフトキノ

* ジド化合物を含有することを特徴とする感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

【化 1】

10 ンジアジドを添加したものではナフトキノンジアジドのアルカリに対する溶解阻害効果よりポリアミド酸のカルボキシル基の溶解性が高いために、ほとんどの場合希望するパターンを得ることが出来ないという問題点があった。また、水酸基を有した可溶性ポリイミド樹脂を添加したものでは、今述べたような問題点は少なくなったものの、可溶性にするために構造が限定されること、得られるポリイミド樹脂の耐溶剤性が悪い点などが問題であった。水酸基を有したポリアミド樹脂にナフトキノンジアジドを添加したものも、溶解性を出すために構造にある限定はあること、そのために熱処理後に得られる樹脂の耐溶剤性に劣ること、熱処理した膜は発煙硝酸、濃硫酸などに溶解しないために、L S I の保護膜として使用した場合、製品の不良検査を行うことが困難などの問題があった。

【0 0 0 4】 また、熱処理後の膜の機械的特性を維持するためには、感光性耐熱性樹脂前駆体組成物の分子量がある程度以上必要である。しかしながら、このように分子量を高くすると溶解性が低下し、現像速度が長くなるという問題点があった。

30 【0 0 0 5】 以上の欠点を考慮し、本発明は熱処理中に脱離し、重合反応を起こす基を末端に導入した水酸基を有するポリアミド酸エステルにナフトキノンジアジドを添加することで、得られる樹脂組成物が露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると短時間にアルカリ現像液に溶解することを見いだしたことと、熱処理により、末端にある基が脱離して分子量が向上するために、機械特性も飛躍的に向上することを見出し本発明に至ったものである。

【0 0 0 6】

40 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、環境に配慮したアルカリ水溶液による短時間での現像が可能であり、かつ機械特性や耐熱性に優れた感光性耐熱性樹脂前駆体組成物を提供することを目的とするものである。

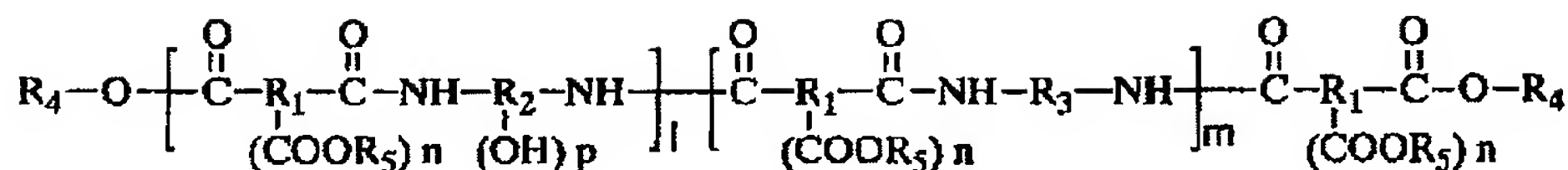
【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(a) 一般式 (1) で表される構造単位を主成分とするポリマーに対して、一般式 (2) または (3) で表されるジアミン化合物と、(b) キノンジアジド化合物を含有することを特徴とする感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

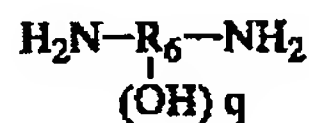
【0 0 0 8】

50

【化4】



【化5】



【化6】



(R1は少なくとも2個以上30個以下の炭素原子を有する3価または4価の有機基。R2、R6は少なくとも2個以上30個以下の炭素原子を有する2価の有機基。R3、R7は炭素数2から30までの2価の有機基。R4は芳香族を含む1価の有機基。R5は炭素数1から10までの有機基、あるいは水素のうち1種または2種以上を含むもの。l、mは1から100000までの整数、nは1または2の整数、p、qは1から4までの整数。)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環やオキサゾール環などの環状構造を有するポリマーとなり得るものである。環構造となることで、耐熱性、耐溶剤性が飛躍的に向上する。

【0010】上記一般式(1)中、R1は酸の構造成分を表しており、この成分は芳香族環を含有し、かつ、炭素数6~30の3価または4価の基が好ましい。具体的には、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ジフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、ビス(フタル酸)ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0011】また、R1としてイソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸のような2価の基を共重合することもできる。このような2価の基をR1成分として使用する場合、全体の20モル%以下が好ましい。この範囲を外れると、現像時にアルカリ現像液に対する溶解性が低下したり、熱処理後の膜の有機溶剤に対する耐性が低下したり、発煙硝酸などの強酸に対する溶解性が低下するなどの問題があり好ましくない。本発明において、R1成分は、ただ1種のみで構成されていても良いし、複数の組み合わせで構成されていても良い。

【0012】上記一般式(1)中、R2はヒドロキシジアミンの構造成分を表している。この中で、R2の好ま

しい例としては、2,2-ビス(m-アミノ-p-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、ヒドロキシメタフェニレンジアミン、2,2-ビス(p-アミノ-m-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3-ヒドロキシ-1,5-ジアミノベンゼン、6-ヒドロキシ-2,4-ジアミノピリミジン、5,6-ジアミノ-2,4-ジヒドロキシピリミジン、2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシトリアジンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0013】また、1から50モル%の範囲の他のジアミン成分を用いて変性することもできる。これらの例としては、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミン、芳香族のパラフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンなどを挙げることができる。このようなジアミン成分を50モル%以上共重合するとアルカリ現像液に対する溶解性が低下するため、これ以上の共重合は好ましくない。本発明において、R2はただ1種より構成されていても良いし、複数の組み合わせで構成されていても良い。

【0014】また、一般式(2)中のR6もR2と同様なものから選ぶことができる。

【0015】一般式(1)中のR3はジアミン化合物を示している。得られるポリマーの耐熱性から見ると、芳香族環を有した化合物が好ましい。これらの例としては、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノベンズアニリド、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンなどを挙げることができる。

【0016】さらに、膜の性質を大きく変化させない範囲で、脂肪族のジアミン化合物であるシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどや、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシ

30

40

50

ロキサン、 α 、 ω - (3 - アミノプロピル) パーメチルポリシロキサン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェニル) テトラメチルジシロキサンなどのようなシロキサン構造を含有したものを使用することもできる。このような脂肪族のジアミン化合物の変性量はジアミン成分全体の 1 ~ 40 モル% が望ましく、さらに望ましくは 30 モル% 以下である。本発明において、R 3 は 1 種類のもののみを使用することも、上記に記載された複数のものを使用することもできる。

【0017】また、一般式(3)中の R 7 も R 3 と同様なものから選ぶことができる。

【0018】上記一般式(1)中、R 4 はフェノール類、オキシム類より選択される。R 4 は、本発明の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物を加熱処理する際に脱離することで、一般式(1)のポリマーの末端に新たにカルボキシル基を生成し、これと一般式(2)または(3)のジアミンが反応することで、該感光性耐熱性樹脂前駆体組成物の分子量が大きくなり、機械特性、耐薬品性などが向上する。

【0019】このような観点より見ると、R 4 は比較的酸性度の大きな水酸基を有した化合物が好ましい。このような化合物を例示すると、フェノール、クレゾール、クロロフェノール、ニトロフェノール、メトキシフェノール、ヒドロキシアセトフェノン、ヒドロキシ安息香酸エチル、ジクロロフェノール、ジニトロフェノール、トリニトロフェノール、トリクロロフェノール、ヒドロキシベンゾフェノンなどのフェノール類、ヒドロキシニトロピリジン、ヒドロキシニトロキノリン、ヒドロキシナフトキノン、ヒドロキシピリミジンなどの複素環に水酸基が結合したフェノール類似物質、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシスクシイミド、ヒドロキシノルボネンデカルボキシイミド、ヒドロキシフタルイミド、イソニトロソアセトフェノン、イソニトロソプロピオフェノン、ベンザルオキシム、1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロパンジオン - 2 - オキシム、1 - フェニル - 3 - エトキシ - 2 - オキシムなどのオキシム類を挙げることができる。

【0020】これらの酸性度の比較的大きな水酸基とカルボキシル基との間で生成するエステル結合の安定性は比較的 low、50℃から 200℃程度の温度で、容易にアミノ基と交換反応を起こし、分子量の増大が起こる。

【0021】上記一般式(1)中、R 5 は炭素数 1 から 10 までの有機基、あるいは水素を表している。ここで、R 5 が水素原子の場合、アルカリ現像液に対する溶解速度が早くなる。また、R 5 が有機基の場合、アルカリ現像液に対する溶解速度が低下する。R 5 が炭素数 10 以上の有機基となると、アルカリ現像液に対する溶解性が低下するために、露光部も溶解しない恐れがあるために好ましくない。以上のことから、本発明においては、R 5 における水素原子と有機基の量をコントロール

することでアルカリ現像液に対する溶解速度を制御することができる。

【0022】R 5 の好ましい具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などの飽和炭化水素基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシメチル基などの基、2 - ヒドロキシプロピル基、2 - ヒドロキシペンチル基、2 - ヒドロキシ - 3 - メトキシプロピル基、2 - ヒドロキシ - 3 - エトキシプロピル基、2 - ヒドロキシ - 3 - プロピルオキシプロピル基などのアルコール性水酸基を有した有機基である。

【0023】また、これ以外にフェノール性水酸基を有したヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基や、炭素数 10 以上のヘキサデシル基、ラウリル基などの基を全体の 20 モル% 以下変性させることもできる。また本発明において R 5 は 1 種より構成されていても、2 種以上で構成されていても良い。

【0024】本発明の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物は、まず対応するトリカルボン酸やテトラカルボン酸の 1 つのカルボキシル基とフェノール類、オキシム類のエステルを作り、次いでこの化合物とヒドロキシジアミン成分あるいはジアミン成分とを反応させることで一般式(1)のポリマーを得ることができる。

【0025】このようにして得られたポリマー 1 倍モルに対して、ジアミン成分、ヒドロキシジアミン成分を 0.8 ~ 1.2 倍モルの比率で加えることで本発明の耐熱性樹脂前駆体組成物のポリマー成分を得ることができる。このとき、ジアミン成分に対してヒドロキシジアミン成分の比が 0.1 未満になるとポリマー中の水酸基の数が少なくなりすぎるために露光部と未露光部のコントラストが低下する。そのため、望ましいジアミンとヒドロキシジアミンの比は 0.1 から 2.0 である。

【0026】また、このときの反応温度、反応時間などを変えることで、得られる耐熱性樹脂前駆体組成物の分子量を変化させることができる。このときの分子量が 20000 未満では、膜がもろくなるために機械特性及びパターン加工性が著しく低下する。また、分子量が 50000 を越えると、ポリマーの溶解性が著しく低下する。そのため、分子量としては 20000 から 50000 が望ましい。

【0027】次いでここに感光性を付与するために、キノンジアジド化合物を添加することで本発明の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物を得ることができる。添加されるキノンジアジド化合物としては、フェノール性水酸基にナフトキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合した化合物が好ましい。

【0028】また、これ以外にアルコール性水酸基を有したエチレングリコールやグリセリンなどの化合物とナフトキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合した化合物、アミノ基を有したアニリン、フェニレンジアミ

ン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタンなどのアミノ基とナフトキノンジアジドのスルホニル酸がアミド結合した化合物、水酸基とアミノ基を有したヒドロキシジアミノピリミジン、ヒドロキシジアミノベンゼン、アミノフェノール、ビス(ヒドロキシアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどの化合物のアミノ基とナフトキノンジアジドのスルホニル酸がアミド結合した化合物、あるいはこれらの化合物の水酸基とナフトキノンジアジドのスルホニル酸がエステル結合した化合物、さらにはアミノ基と水酸基の両者とナフトキノンジアジドのスルホニル酸がアミド結合とエステル結合した化合物などを使用することが出来る。

【0029】これらのキノンジアジド化合物の分子量が1000以上になると、その後の熱処理においてキノンジアジド化合物が十分に熱分解しないために、得られる膜の耐熱性、機械特性、接着性が低下するなどの問題が生じる可能性がある。このような観点より見ると、好ましいキノンジアジド化合物の分子量は300から1000である。さらに好ましくは、350から800である。

【0030】本発明に用いられる溶媒としては、通常のポリアミド酸エステルの溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン、ガンマブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性の非プロトン溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類、トルエンなどの芳香族炭化水素類などの溶剤を単独、または混合して使用することができる。

【0031】また、2酸化ケイ素、2酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを添加することもできる。

【0032】さらにシリコンウエハーなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などを感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスに0.5から10重量%添加したり、前もって下地基板をこのような薬液で処理したりすることもできる。

【0033】ワニスに添加する場合、メチルメタクリロキシジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、などのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤をワニス中のポリマーに対して0.5から10重量%添加する。

【0034】基板を処理する場合、上記で述べたカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5から20重量%溶解させた溶液をスピ

ンコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処理をする。場合によっては、その後50℃から300℃までの温度をかけることで、基板と上記カップリング剤との反応を進行させてから使用する。

【0035】次に、本発明の感光性耐熱性前駆体組成物を用いて耐熱性樹脂パターンを形成する方法について説明する。

【0036】まず、感光性耐熱性前駆体組成物を基板上に塗布する。基板としてはシリコンウエハー、セラミックス類、ガリウムヒ素などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが通常、乾燥後の膜厚が、0.1から150μmになるように塗布される。

【0037】次に感光性耐熱性前駆体組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性耐熱性前駆体組成物皮膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50度から150度の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

【0038】次に、この感光性耐熱性前駆体組成物皮膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いるのが好ましい。しかしながら、450~550nmの可視光線、350nm以下の紫外線、電子線、X線などを使用することもできる。

【0039】ポリイミドパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去することによって達成される。現像液としては、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をする。ここでもエタノール、イソプロピルア

ルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、酢酸、2酸化炭素、シュウ酸、リン酸などを水に加えてリンス処理をしても良い。

【0040】現像後、200度から500度の温度を加えて耐熱性樹脂皮膜に変換させる。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、130度、200度、350度で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より400度まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

【0041】本発明による感光性耐熱性前駆体組成物により形成した耐熱性樹脂皮膜は、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜などの用途に用いられる。

【0042】

【実施例】以下発明をより詳細に説明するために、実施例で説明する。

【0043】特性の測定方法

分子量の測定

ウオーターズ社製のGPC（ゲルパーミューレーション）システムを用い、カラムに昭和電工（株）製Shodex KF-804Fとナカライ製cosmosil 5 GPC-100を使用し、40℃でポンプの流量0.8 ml/分にて溶媒にTHF（テトラヒドロフラン）を用いて測定した。分子量の基準には分子量500から66000の単分散ポリスチレンを使用した。

【0044】融点の測定

島津製作所製示差熱分析装置（DSC装置）DSC-50を使用し、400℃まで昇温速度20℃/分にて測定した。

【0045】膜厚の測定

大日本スクリーン社製光学式膜厚測定装置ラムダエースを用いて、屈折率1.64で感光性耐熱性樹脂前駆体の膜厚を測定した。また、現像前の膜厚（T1）と現像後の未露光部の膜厚（T2）がT2/T1（残膜率）< 0.6である場合、露光部と未露光部のコントラストがないとみなした。

【0046】粘度の測定

トキメック社製E型粘度計を用いて、25℃にて測定した。

【0047】合成例1 無水トリメリット酸-p-ニトロフェニルの合成

p-ニトロフェノール13.9 g（0.1モル）とトリエチルアミン11.1 g（0.11モル）をアセトン100 gに溶解させた。この溶液を5℃以下に冷却し、ここに無水トリメリット酸クロリド23.2 g（0.11

モル）をアセトン50 gに溶解させた溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、5℃から10℃で3時間反応させた。反応終了後、ろ過にて析出した沈殿物を集めた。沈殿物を水1 lを入れたビーカー内に入れ、攪拌しながら洗浄した。洗浄終了後、ろ過して白色沈殿を集めた。集めた白色沈殿を無水酢酸で再結晶した（融点183℃）。

【0048】合成例2 無水トリメリット酸-p-メチルカルボニルフェニルの合成

4-ヒドロキシアセトフェノン13.6 g（0.1モル）とトリエチルアミン11.1 g（0.11モル）をアセトン100 gに溶解させた。この溶液を5℃以下に冷却し、ここに無水トリメリット酸クロリド23.2 g（0.11モル）をアセトン50 gに溶解させた溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、5℃から10℃で3時間反応させた。反応終了後、ろ過にて析出した沈殿物を集めた。沈殿物を水1 lを入れたビーカー内に入れ、攪拌しながら洗浄した。洗浄終了後、ろ過して白色沈殿を集めた。集めた白色沈殿を無水酢酸で再結晶した（融点165℃）。

【0049】合成例3 無水トリメリット酸-メチルエステルの合成

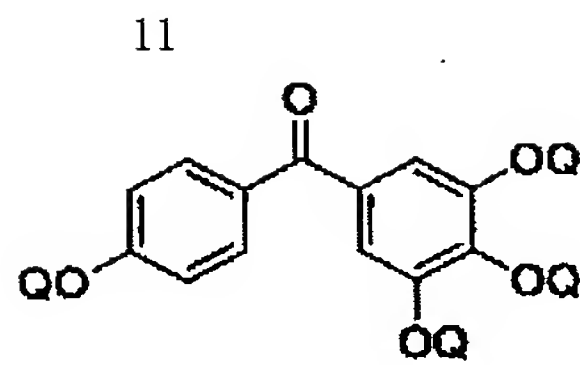
無水トリメリット酸クロリド23.2 g（0.11モル）をアセトン100 gに溶解させた溶液を5℃に冷却し、メタノール9.60 g（0.3モル）とトリエチルアミン11.1 g（0.11モル）を加え、5℃から10℃で3時間反応させた。反応終了後、析出した沈殿を除去し、ろ液の溶媒をエバポレーターで除去し、水で洗浄した。この沈殿を無水酢酸で再結晶した（融点163℃）。

【0050】実施例1

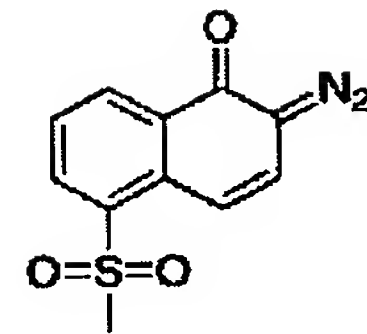
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル10.01 g（0.05モル）をガンマブチロラクトン（GBL）50 gに溶解させた。ここに合成例1で合成した酸無水物の活性エステル0.1モルを加え、室温で1時間攪拌し、続いて30℃で2時間反応させた。続いて、2,2-ビス（m-アミノ-p-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン18.3 g（0.05モル）を加え、80℃で6時間反応させた。このポリマーの分子量をGPCで測定したところ、数平均分子量は23200であった。このポリマー10 gと下記に示すナフトキノンジアジド化合物（4つのQのうち1つがHである）2 gをGBL30 gに溶解させて25℃での粘度が3.0 Pa・sである感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスAを得た。

【0051】

【化7】



Q= H or



6 インチシリコンウエハー上に、感光性ポリイミド前駆体のワニスAをプリベーク後の膜厚が7 μm となるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン製造社製SCW-636）を用いて、100℃で3分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。ついで、露光機（ニコン社製i線ステッパーNSR-1755-i7A）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量500 mJ/cm^2 （365 nmの強度）でi線露光を行った。

【0052】現像は、大日本スクリーン製造社製SCW-636の現像装置を用い、50回転でテトラメチルアンモニウムの1.5%水溶液を10秒間噴霧した。この後、90秒間静置し、400回転で10秒間水を噴霧してリンス処理、3000回転で10秒間振り切り乾燥した。

【0053】現像後の未露光部の膜厚は6.8 μm であり、現像による未露光部の膜減りは0.2 μm と非常に良好であった。さらに、現像後の現像後のパターンを観察した結果、半導体用バッファークコートとして要求に十分耐えうる5 μm のパターンが解像しており、パターン形状も問題なかった。

【0054】実施例2

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル5.00 g (0.025 mol) と2, 2-ビス(m-アミノ-p-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン9.15 g (0.025 mol) をGBL 50 gに溶解させた。ここに合成例2で合成した酸無水物の活性エステル0.1 molを加え、室温で1時間攪拌し、続いて30℃で2時間反応させた。続いて、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン19.46 g (0.045 mol)を加え、80℃で6時間反応させた。このポリマーの分子量をGPCで測定したところ、数平均分子量は24100であった。このポリマー10 gと実施例1で用いたナフトキノンジアジド化合物2 gをGBL 30 gに溶解させて25℃での粘度が2.8 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ である感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスBを得た。

【0055】6インチシリコンウエハー上に、感光性ポリイミド前駆体のワニスBをプリベーク後の膜厚が7 μm となるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン製造社製SCW-636）を用いて、100℃で3分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。ついで、露光機（ニコン社製i線ステッパーNSR-1755-i7A）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量500 mJ/cm^2

²（365 nmの強度）でi線露光を行った。

【0056】現像は、大日本スクリーン製造社製SCW-636の現像装置を用い、50回転でテトラメチルアンモニウムの1.5%水溶液を10秒間噴霧した。この後、90秒間静置し、400回転で10秒間水を噴霧してリンス処理、3000回転で10秒間振り切り乾燥した。

【0057】現像後の未露光部の膜厚は6.5 μm であり、現像による未露光部の膜減りは0.5 μm と非常に良好であった。さらに、現像後の現像後のパターンを観察した結果、半導体用バッファークコートとして要求に十分耐えうる5 μm のパターンが解像しており、パターン形状も問題なかった。

【0058】実施例3

ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン19.46 g (0.045 mol) と1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24 g (0.005 mol) をGBL 50 gに溶解させた。ここに合成例1で合成した酸無水物の活性エステル0.1 molを加え、室温で1時間攪拌し、続いて30℃で2時間反応させた。続いて、2, 2-ビス(m-アミノ-p-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン18.3 g

(0.05 mol)を加え、80℃で8時間反応させた。このポリマーの分子量をGPCで測定したところ、数平均分子量は21000であった。

【0059】このポリマー10 gと実施例1で用いたナフトキノンジアジド化合物2 gをGBL 30 gに溶解させて25℃での粘度が2.5 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ である感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスCを得た。

【0060】6インチシリコンウエハー上に、感光性ポリイミド前駆体のワニスCをプリベーク後の膜厚が7 μm となるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン製造社製SCW-636）を用いて、100℃で3分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。ついで、露光機（ニコン社製i線ステッパーNSR-1755-i7A）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量500 mJ/cm^2

²（365 nmの強度）でi線露光を行った。

【0061】現像は、大日本スクリーン製造社製SCW-636の現像装置を用い、50回転でテトラメチルアンモニウムの1.5%水溶液を10秒間噴霧した。この後、120秒間静置し、400回転で10秒間水を噴霧してリンス処理、3000回転で10秒間振り切り乾燥した。

【0062】現像後の未露光部の膜厚は6.9 μm であり、現像による未露光部の膜減りは0.1 μm と非常に良好であった。さらに、現像後の現像後のパターンを観察した結果、半導体用バッファコートとして要求に十分耐えうる5 μm のパターンが解像しており、パターン形状も問題なかった。

【0063】比較例1

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10.01 g (0.05モル) をガンマブチロラクトン (GBL) 50 g に溶解させた。ここに合成例1で合成した酸無水物の活性エステル0.1モルを加え、室温で1時間攪拌し、続いて30℃で2時間反応させた。続いて、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン21.6 g (0.05モル) を加え、80℃で8時間反応させた。このポリマーの分子量をGPCで測定したところ、数平均分子量は17500であった。

【0064】このポリマー10 g と実施例1で用いたナフトキノンジアジド化合物2 g をGBL 30 g に溶解させて25℃での粘度が2.1 Pa·sである感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスDを得た。

【0065】6インチシリコンウエハー上に、感光性ポリイミド前駆体のワニスDをプリベーク後の膜厚が7 μm となるように塗布し、ついでホットプレート(大日本スクリーン製造社製SCW-636)を用いて、100℃で3分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。ついで、露光機(ニコン社製i線ステッパーNSR-1755-i7A)に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量500 mJ/cm² (365 nmの強度) でi線露光を行った。

【0066】現像は、大日本スクリーン製造社製SCW-636の現像装置を用い、50回転で1.5%のテトラメチルアンモニウム水溶液を10秒間噴霧した。この後、90秒間静置し、400回転で10秒間水を噴霧してリンス処理、3000回転で10秒間振り切り乾燥したが、全て溶解し、パターンを得ることができなかった。

【0067】比較例2

2, 2-ビス(m-アミノ-p-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンの量を36.6 g (0.1モル) に変更する以外は実施例1と同様にしてポリマーの重合を行った。このポリマーの分子量をGPCで測定したところ、数平均分子量は7300であった。このポリマー10 g と実施例1で用いたナフトキノンジアジド化合物2 g をGBL 30 g に溶解させて、25度での粘度が0.1 Pa·sの感光性耐熱性樹脂前駆体のワニスEを得た。

【0068】6インチシリコンウエハー上に、感光性ポリイミド前駆体のワニスEをプリベーク後の膜厚が7 μm

mとなるように塗布し、ついでホットプレート(大日本スクリーン製造社製SCW-636)を用いて、100℃で3分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。ついで、露光機(ニコン社製i線ステッパーNSR-1755-i7A)に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量500 mJ/cm² (365 nmの強度) でi線露光を行った。

【0069】現像は、大日本スクリーン製造社製SCW-636の現像装置を用い、50回転で1.5%のテトラメチルアンモニウム水溶液を10秒間噴霧した。この後、90秒間静置し、400回転で10秒間水を噴霧してリンス処理、3000回転で10秒間振り切り乾燥した。その結果、パターンは形成したものの、現像後の膜厚が1.5 μm と薄くなってしまった。

【0070】比較例3

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10.01 g (0.05モル) をガンマブチロラクトン (GBL) 50 g に溶解させた。ここに合成例3で合成した酸無水物の活性エステル0.1モルを加え、室温で1時間攪拌し、続いて30℃で2時間反応させた。続いて、2, 2-ビス(m-アミノ-p-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン18.3 g (0.05モル) を加え、80℃で8時間反応させた。このポリマーの分子量をGPCで測定したところ、数平均分子量は4000であった。

【0071】このポリマー10 g と実施例1で用いたナフトキノンジアジド化合物2 g をGBL 30 g に溶解させて感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスFを得た。

【0072】6インチシリコンウエハー上に、感光性ポリイミド前駆体のワニスFをプリベーク後の膜厚が7 μm となるように塗布し、ついでホットプレート(大日本スクリーン製造社製SCW-636)を用いて、100℃で3分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。ついで、露光機(ニコン社製i線ステッパーNSR-1755-i7A)に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量500 mJ/cm² (365 nmの強度) でi線露光を行った。

【0073】現像は、大日本スクリーン製造社製SCW-636の現像装置を用い、50回転で1.5%のテトラメチルアンモニウム水溶液を10秒間噴霧した。この後、90秒間静置し、400回転で10秒間水を噴霧してリンス処理、3000回転で10秒間振り切り乾燥したが、全て溶解し、パターンを得ることができなかった。

【0074】

【発明の効果】本発明によって、短時間でアルカリ水溶液現像が可能であり、かつ機械特性や耐熱性に優れた感光性耐熱性樹脂前駆体組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶		識別記号		F I	
G 0 3 F	7/004	5 0 1		G 0 3 F	7/004
	7/039	5 0 1			7/039

5 0 1

5 0 1